

## Use of graft polymer as liquefier in binder suspension containing aluminate cement

**Patent number:** DE19808314  
**Publication date:** 1999-09-02  
**Inventor:** WACHE STEFFEN (DE); WUTZ KONRAD (DE); BICHLER MANFRED (DE)  
**Applicant:** SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)  
**Classification:**  
**- international:** C04B24/16; C04B24/26; C04B24/32; C04B28/06; C08F8/14; C08F8/32; C08F283/06; C08G65/329; C08G65/332; C08L71/02; C04B24/00; C04B28/00; C08F8/00; C08F283/00; C08G65/00; C08L71/00; (IPC1-7): C04B24/26; C08F8/14; C08F8/32; C08F283/00; C08F220/06; C08F220/08; C08F222/02; C08F222/04; C08F283/00  
**- european:** C04B24/16P4; C04B24/26; C04B24/32; C04B28/06; C08F8/14; C08F8/32; C08F283/06; C08G65/329; C08G65/332; C08L71/02  
**Application number:** DE19981008314 19980227  
**Priority number(s):** DE19981008314 19980227

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19808314

The use of graft polymers (I) as flow aid for binder suspensions containing aluminate cement is claimed. (I) are obtained by (a) free radical grafting of a polyalkylene oxide (II) with an ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid or anhydride, followed by (b) conversion to a derivative with a primary or secondary amine and/or alcohol. The use of graft polymers of formula (I) as flow aid for binder suspensions containing aluminate cement is claimed. (I) are obtained by (a) free radical grafting of a polyalkylene oxide with an ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid or anhydride, followed by (b) conversion to a derivative with a primary or secondary amine and/or alcohol;  $R<1>$   $((OCH_2-CH(R_2))_x(OCH_2C(R<2>)(-CH_2)y-(OCH_2-CH(R_2))_x(OCH_2-CH(R))_xOR_4-CH_2)y(OCH_2-CH(R_2))_x)OR<3>$  (I)  $R<1>$  = hydrogen (H), alkyl  $(-C_nH_{2n+1})$ , alkylphenyl  $(-C_6H_4-C_nH_{2n+1})$ , 2,2-di(hydroxymethyl)-butyl  $(-CH_2-C(C_2H_5)(CH_2OH)_2)$ , 2,3-hydroxypropyl  $(-CH_2-CH(OH)-CH_2OH)$ , aminoalkyl  $(-CH-R<2>)mNHR<2>)$ , hydroxyalkyl  $(-CH-R<2>)mOH)$ , carboxyalkyl  $(-CH-R<2>)mCOOH)$  or acyl  $(-CO-R<5>)$ ;  $R<2>$  = H, or (m)ethyl;  $R<3>$  = H,  $-C_nH_{2n+1}$ , sodium sulfoalkyl  $(-C_mH_{2m}-SO_3Na)$ ,  $-(CH-R<2>)mNHR<2>)$ ,  $-(CH-R<2>)mOH)$ ,  $-(CH-R<2>)mCOOH)$  or  $-CO-R<5>)$ ;  $R<4>$  = H,  $-(CH-R<2>)mCOOH)$  or  $-CO-R<5>)$ ;  $R<5>$  =  $-C_mH_{2m+1}$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-(CH-R<2>)mCOOH)$  or  $-C_6H_4-COOH$ ;  $n$  = 1-18;  $m$  = 1-5;  $x$  = 2-200;  $y$  = 0 or 1.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 08 314 A 1**

②1 Aktenzeichen: 198 08 314.9  
②2 Anmeldetag: 27. 2. 98  
④3 Offenlegungstag: 2. 9. 99

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 24/26**  
C 08 F 283/00  
C 08 F 8/32  
C 08 F 8/14  
// (C08F 283/00,  
220:06,220:08,222:02,  
222:04)

DE 198 08 314 A 1

⑦1 Anmelder:  
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

⑦2 Erfinder:  
Wache, Steffen, Dr., 83308 Trostberg, DE; Wutz,  
Konrad, Dr., 83308 Trostberg, DE; Bichler, Manfred,  
84549 Engelsberg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	38 09 964 C2
DE	195 39 250 A1
DE	195 13 126 A1
DE	44 21 722 A1
DE	44 06 822 A1
DE	43 38 867 A1
GB	21 64 339 A
US	52 90 869
US	49 75 122
US	42 86 074
EP	07 36 553 A2
EP	06 92 520 A1
EP	04 72 394 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verwendung von Pffropfpolymeren als Fließmittel für aluminatzementhaltige Bindemittelsuspensionen

⑤7 Es wird die Verwendung von Pffropfpolymeren, die durch radikalische Pffropfung eines Polyalkylenoxids mit einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid und anschließend durch Derivatisierung mit einem primären oder sekundären Amin und/oder Alkohol hergestellt worden sind, als Fließmittel für aluminatzementhaltige Bindemittelsuspensionen beschrieben. Die erfindungsgemäß eingesetzten Pffropfpolymeren ermöglichen die Herstellung von freifließenden Feuerfestmassen, insbesondere auf Tonerdebasis, bei minimaler Anmachwassermenge und können auch gleichzeitig als Erstarrungsverzögeror eingesetzt werden, wodurch eine deutlich längere Verarbeitungszeit ermöglicht wird.

DE 198 08 314 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Pfropfpolymeren auf Basis von Polyalkylenoxiden als Verflüssiger für aluminatzementhaltige Bindemittelsuspensionen, insbesondere für freifließende Feuerfestmassen.

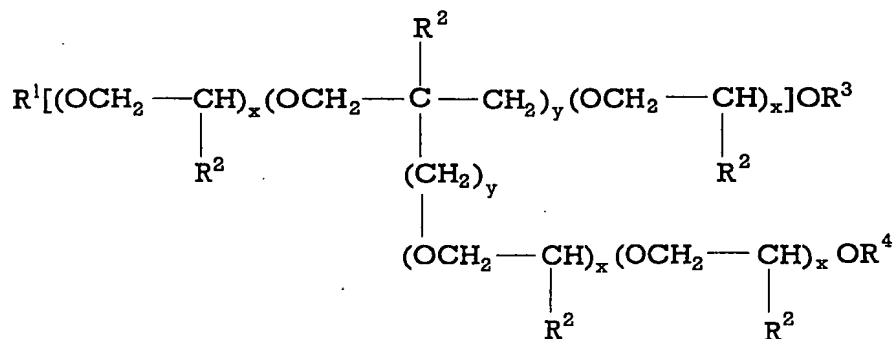
Es ist bekannt, Polyacrylate und Polyphosphate als Verflüssiger für aluminatzementhaltige Feuerfestmassen einzusetzen, wobei die Polyacrylate eine gute Fließfähigkeit sowie eine gute Wassereinsparung ergeben. Durch Einsatz der verschiedenen Dispergiermittel-Typen konnte der Wassergehalt auf 5,0 bis 6,0 Gew.-% (bezogen auf die Gesamteinwaage) für freifließende Massen gesenkt werden. Daraus resultieren dann niedrige Porositätswerte und gesteigerte Festigkeitswerte, was wiederum zu einer besseren Haltbarkeit führt.

Aufgrund der immer weiter steigenden Anforderungen an die ungeformten feuerfesten Produkte bezüglich der Qualität der Massen und folglich auch der Haltbarkeit, hat es nicht an Versuchen geschl., die Fließeigenschaften bzw. den notwendigen Wasseranteil durch Zusatz anderer organischer Verbindungen, wie z. B. Citronensäure, zu verbessern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Wasseranteil für derartige Kombinationen nur unwesentlich gesenkt werden konnte und die Haltbarkeit in vielen Fällen nicht ausreichend ist.

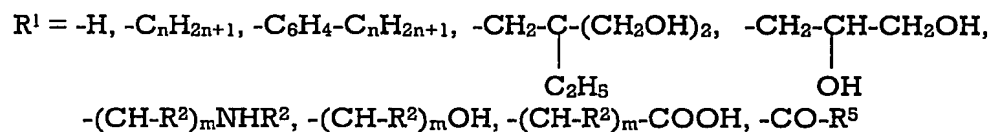
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Fließmittel zu entwickeln, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern die Herstellung von freifließenden Feuerfestmassen, insbesondere auf Tonerdebasis, bei minimaler Anmachwassermenge ermöglichen, welche dann ohne Anwendung von Vibratoren entlüftet bzw. verdichtet werden können.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines wasserlöslichen Pfropfpolymeres entsprechend Anspruch 1 gelöst.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen Pfropfpolymeren sind durch ihr Herstellungsverfahren definiert, welches mindestens zwei Stufen umfaßt. In der ersten Reaktionsstufe erfolgt die radikalische Pfropfung eines Polyalkylenoxids der allgemeinen Formel I



mit



$R^2 = -H, -CH_3, -C_2H_5$

$R^3 = -H, -C_nH_{2n+1}, -C_mH_{2m}-SO_3Na, -(CH-R^2)_mNHR^2, -(CH-R^2)_mOH,$

$-(CH-R^2)_mCOOH, -CO-R^5$

$R^4 = -H, -(CH-R^2)_mCOOH, -CO-R^5$

$R^5 = -C_nH_{2n+1}, -C_6H_5, -(CH-R^2)_mCOOH, -C_6H_4COOH$

$n = 1 \text{ bis } 18, m = 1 \text{ bis } 5, x = 2 \text{ bis } 200, y = 0,1$

mit einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkylenoxiden, welche die Hauptkette der Pfropfpolymeren bilden, können die Alkylenreste völlig linear ( $R^2 = H$ ), wie z. B. beim Polyethylenglykol, oder aber verzweigt sein ( $R^2 = CH_3, C_2H_5$ ), wie z. B. beim Polypropylenglykol. Als bevorzugt sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyethylentriol sowie Polypropylentriol oder deren Mischpolymerisate anzusehen. Die Polyalkylenoxide können vorzugsweise am Anfang oder am Ende der Kette mit aliphatischen oder araliphatischen Resten verethert sein, wobei die entsprechenden aliphatischen Reste aus 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen. Die aliphatischen Reste können außerdem noch funktionelle Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Sulfonat-, Amino- oder Carboxyl-Funktionen, aufweisen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide vor der Pfropfung durch Umsetzung mit entsprechenden Säurechloriden oder -anhydriden zu acylieren, wobei vorzugsweise als Acylierungsmittel auf die technisch wichtigen Carbonsäureanhydride von Monocarbonsäuren, wie z. B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, zurückgegriffen werden kann. Die Acylierung kann selbstverständlich auch mit den entsprechenden Säurechloriden, wie z. B. Benzoylchlorid, problemlos durchgeführt werden.

Auf diese Polyalkylenoxide werden dann ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride aufgefropft, welche somit die Seitenäste der entsprechenden Pfropfpolymeren bilden. Als ethylenisch ungesättigte

Mono- oder Dicarbonsäuren können sowohl aliphatische Derivate wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure eingesetzt werden, es kann jedoch ohne weiteres auch auf cyclische Derivate wie z. B. Tetrahydrophthalsäure zurückgegriffen werden. Vorzugsweise kann anstelle der Mono- oder Dicarbonsäure auch deren Anhydrid wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid verwendet werden.

Das Gewichtsverhältnis von Polyalkylenoxid zu der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid kann in weiten Grenzen variiert werden. Vorzugsweise werden diese Ausgangsverbindungen jedoch in einer solchen Menge eingesetzt, daß deren Gewichtsverhältnis im Bereich von 98 : 2 bis 20 : 80 liegt.

Die Pffropfpolymerisation selbst ist relativ unkritisch und kann nach den üblichen Methoden und mit den bekannten radikalischen Startern problemlos durchgeführt werden. Als Starter eignen sich Peroxyverbindungen, Azoverbindungen und Redox-Initiatoren, die üblicherweise bei Pffropfpolymerisationen Verwendung finden. Typische Beispiele sind TBPTH, TBPEH, DCP, DDEPH. Die Polymerisation selbst wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 180°C durchgeführt und richtet sich im wesentlichen nach der Zersetzungstemperatur des eingesetzten Starters.

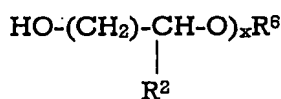
Im Anschluß an die Pffropfpolymerisation können die Carbonsäure- oder Anhydridfunktionen durch Umsetzung mit Basen teilweise in die Salzform übergeführt werden. Diese Verseifungsreaktion empfiehlt sich besonders dann, wenn bei der Pffropfung Carbonsäureanhydride eingesetzt worden sind. Sie kann mit den üblichen basisch wirkenden Substanzen, wie z. B. Alkali- und Erdalkaliverbindungen oder Ammoniak, vorgenommen werden. Je nach dem gewünschten Verseifungsgrad werden vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol Base bezogen auf die eingesetzte Mono- oder Dicarbonsäure verwendet. Es ist natürlich ohne weiteres auch möglich, die basischen Verbindungen zu einem späteren Zeitpunkt, d. h. während oder nach der Derivatisierung zuzusetzen, wobei der pH-Wert der Pffropfpolymer vorzugsweise auf ca. 7,0 bis 8,5 eingestellt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere werden im Anschluß an die Pffropfpolymerisation einer Derivatisierung der Säurefunktionen durch Umsetzung mit einem primären oder sekundären Amin und/oder Alkohol unterworfen. Für die Derivatisierung können im Prinzip alle primären oder sekundären Amine eingesetzt werden, die vorzugsweise einen aliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest aufweisen. Die aliphatischen Reste können hierbei gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein, wobei die Kohlenwasserstoffreste vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen. Neben den aliphatischen Aminen können auch aromatische Derivate, wie z. B. Anilin, cyclische Derivate, wie z. B. Piperidin, oder heterocyclische Derivate, wie z. B. Morpholin, eingesetzt werden. Es ist außerdem möglich, daß die Reste des primären oder sekundären Amins noch funktionelle Gruppen tragen wie z. B. -OH, -NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -COOH, -COONa usw. Bevorzugte Amine mit solchen funktionellen Gruppen sind bspw. Sulfanilsäure, 2-Aminoethansulfonsäure sowie Glutaminsäure bzw. deren Salze. Insbesondere können auch polyfunktionelle Amine, wie z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin oder Triethyltetramin, als Aminkomponente verwendet werden.

Anstelle der Amine können für die Derivatisierung auch primäre oder sekundäre Alkohole eingesetzt werden, die vorzugsweise aliphatische, araliphatische, cyclische oder aromatische Reste aufweisen. Der aliphatische Rest kann hier ebenfalls gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein, und insbesondere Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Die entsprechenden primären oder sekundären Alkohole können, wie bei der Aminkomponente beschrieben, außerdem noch funktionelle Gruppen tragen, wie z. B. Hydroxyl-, Alkoxy-, Amino-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. An die Stelle der betreffenden Säuren können natürlich ohne weiteres auch die entsprechenden Salze treten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch cyclische Alkohole, wie z. B. Cyclopentanol oder Cyclohexanol, sowie aromatische Alkohole, wie z. B. Phenol, eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden als Alkoholkomponente Polyalkylenglykolmonoalkylether



verwendet, wobei x = 1 bis 100 und R<sup>6</sup> = -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n = 1 bis 10 darstellt. Mit Hilfe dieser Alkoholkomponente werden die entsprechenden Pffropfpolymere sogar bei Raumtemperatur ohne weiteres dünnflüssig und somit leicht rührbar. Außerdem wird die Wasserlöslichkeit durch die Einführung weiterer Ethylenoxidgruppen deutlich erhöht.

Die Menge an der für die Derivatisierung erforderlichen Alkohol- und/oder Aminkomponente richtet sich im wesentlichen nach der Menge der eingesetzten Carbonsäurederivate. Vorzugsweise wird die Amin- oder Alkoholkomponente in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Molverhältnis von ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu primärem oder sekundärem Amin bzw. Alkohol im Bereich von 99 : 1 bis 50 : 50 liegt.

Die Reaktionsbedingungen für den Derivatisierungsschritt sind relativ unkritisch und hängen weitgehend von der Art der eingesetzten Ausgangskomponenten ab.

Je nach Viskosität des entsprechenden Pffropfpolymer kann die Derivatisierung entweder lösemittelfrei, in einem organischen Lösemittel (wie z. B. DMI) oder aber vorzugsweise in Wasser durchgeführt werden, wobei in einem weiten Temperaturbereich von 20 bis 200°C gearbeitet werden kann.

Da auch nach dieser Derivatisierung die erfindungsgemäß eingesetzten Pffropfpolymere noch einen gewissen Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen der Carbonsäurederivate z. B. in Form von Estern enthalten, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, zusätzlich eine radikalische oder nucleophile Addition an diese restlichen ethylenisch ungesättigten Gruppen der Carbonsäurederivate vorzunehmen. Die nucleophile Addition wird hierbei vor oder nach der Derivatisierung vorzugsweise durch Umsetzung mit Alkalisulfiten wie z. B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit o. ä. durchgeführt.

Die radikalische Addition, die mit den üblichen Startern initiiert werden kann, wird vorzugsweise mit Vinyl- oder Acryl-Derivaten vorgenommen, wobei sich bei den Vinyl-Derivaten besonders gut N-Vinylpyrrolidon, Vinylsulfonsäure oder Styrol erwiesen haben. Bei den Acryl-Derivaten sind Acrylsäure, Acrylsäureamid oder Acrylsäureester oder die

entsprechenden Methacrylsäure-Derivate als bevorzugt anzusehen, doch kann ohne weiteres auch auf andere Acrylsäure-Derivate zurückgegriffen werden.

Die Menge an den für die radikalische oder nucleophile Addition eingesetzten Reagenzien hängt natürlich im wesentlichen von der Anzahl der restlichen ethylenisch ungesättigten Gruppen in den jeweiligen Pffropfpolymeren ab. Vorzugsweise werden diese Reagenzien in einer Menge von 0,1 bis 50 Mol-% bezogen auf die Menge der ursprünglich eingesetzten ethylenisch ungesättigten Mono- bzw. Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden verwendet.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, diese radikalische oder nucleophile Addition in wäßrigem Medium bei einer Temperatur von 20 bis 120°C durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymere können je nach Art der Herstellungsmethode bzw. Aufarbeitung als Pulver, mehr oder weniger hochviskose Flüssigkeit oder als wäßrige Lösung anfallen. Diese Produkte weisen eine gute Wasserlöslichkeit auf und besitzen eine Viskosität von 2,0 bis 100,0 cSt (bei 20°C und Feststoffgehalt 20 Gew.-%).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pffropfpolymere bzw. ihre Herstellung sind aus der deutschen Patentanmeldung DE-OS 43 38 867 bekannt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pffropfpolymere eignen sich insbesondere als Fließmittel für aluminatzementhaltige Bindemittelsuspensionen, insbesondere für Feuerfestmischungen. Als hydraulische Bindemittel kommen hierbei vor allem Tonerdeschmelzzemente und als keramische Bindemittel Silikat-Verbindungen wie z. B. Microsilica und hochdisperse Kieselsäuren in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise Aluminiumoxid-Verbindungen wie z. B. Andalusit, Bauxit, Korund, Ton und Spinelle in Frage, die in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-% jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelsuspension enthalten sind. Die Pffropfpolymere können für die erfindungsgemäße Anwendung in flüssiger Form oder als Pulver eingesetzt werden, wobei die flüssige Form im allgemeinen eine Lösung in Wasser ist und die Konzentration je nach Einsatzgebiet und Anwendungsmethode variieren kann.

Neben den Pffropfpolymeren auf Basis von Polyalkylenoxiden können für die erfindungsgemäße Anwendung noch qualitätsverbessernde Zusätze in Form von hochdisperser Kieselsäure, Kalkmehl, Kalkstein, Soda oder Pottasche eingesetzt werden. Der Anteil dieser Zusätze beträgt in der Regel 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Pffropfpolymeres.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polymere können auch mit bekannten üblichen Fließmitteln für Feuerfestmassen oder mit anderen Zusatzmitteln in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelsuspension) kombiniert werden. Typische Beispiele solcher Dispergiermittel sind Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensate, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensate, Polycarboxylate, Ligninsulfonate, Hydroxycarboxylate, Polyalkylsulfonate, Polyphosphate und aromatische Sulfonaderivate.

Beispiele anderer Zusatzmittel sind Luftporenbildner, Beschleuniger, Verzögerer, Entschäumer, Schaummittel und Stabilisatoren.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann man das Fließverhalten einer Feuerfestmischung dadurch beeinflussen, indem man eine wirksame Menge eines oben beschriebenen Pffropfpolymeres einsetzt. Die Dosierung hängt ab von der Feuerfestmischung und wird so gewählt, daß diese die gewünschte Konsistenz bzw. Verarbeitbarkeit bei entsprechender Wasserreduktion erhält. Die erfindungsgemäß verwendeten Pffropfpolymere werden hierbei üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der jeweiligen Bindemittelsuspension eingesetzt.

Auch aufgrund ihrer deutlich verzögernden Eigenschaften im Hinblick auf das Aushärten von Feuerfestmassen, wie z. B. Mörtel und Beton, können die erfindungsgemäß verwendeten Pffropfpolymere auch gleichzeitig als Erstarrungsverzögerer eingesetzt werden, wodurch eine deutlich längere Verarbeitungszeit ermöglicht wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

#### Herstellungsbeispiele für die Pffropfpolymere

##### Herstellungsbeispiel 1

##### a) Pffropfpolymerisation

In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden 60,0 g Poly(ethylenpropylen)-glykol-mono-(3-sulfo-propyl)-ether-Natriumsalz (mittleres MW 1400) mit 37,9 g (0,38 mol) Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, wird 1,2 g tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethyl-hexanoat (TBPTH) als Radikalstarter zugegeben und die Lösung auf 140°C erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird nochmals 1,2 g TBPTH zugesetzt. Dieser Vorgang wird insgesamt noch zweimal wiederholt. Nach beendeter Zugabe des Radikalstarters wird eine weitere Stunde bei 140°C nachgerührt.

##### b) Derivatisierung

Zu der hochviskosen Reaktionsmischung werden dann 70,0 g Ethylenglykolmonomethylether (mittleres MW 750) gegeben und 1 Stunde auf 140°C erhitzt. Im Anschluß daran läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert mit ca. 125,0 g Natronlauge (10%ig), wobei durch Kühlen die Temperatur unterhalb von 30°C gehalten wird. Die erhaltene klare, dunkelrote Lösung zeigt bei einem Feststoffgehalt von 59,9 Gew.-% einen pH-Wert von 7,7 und eine Viskosität bei 20°C von 4,3 cSt als 20-gew.-%ige Lösung.

# DE 198 08 314 A 1

## Herstellungsbeispiel 2

### a) Pffropfpolymerisation

Die Pffropfpolymerisation von 50,0 g Polyethylenglykol (mittleres MW 4000) mit 29,4 g (0,30 mol) Maleinsäureanhydrid und  $6 \times 1,0$  g tert.-Butyl-peroxy-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) wird bei 110°C entsprechend der im Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Vorschrift durchgeführt.

### b) Derivatisierung

Zu der hochviskosen Reaktionsmischung werden dann 10,0 g (0,05 mol) Ethylenglykolmonomethylether (mittleres MW 200) gegeben und 60 Minuten auf 140°C erhitzt. Im Anschluß daran läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 29,2 g (0,15 mol) Sulfanilsäure-Natrium-Salz, gelöst in 60,0 ml Wasser, zum Reaktionsansatz. Anschließend wird unter kräftigem Rühren mit ca. 120,0 g Natronlauge (10%ig) neutralisiert, wobei durch Kühlen die Temperatur unterhalb von 30°C gehalten wird. Die erhaltene klare, dunkelrote Lösung zeigt bei einem Feststoffgehalt von 44,4 Gew.-% einen pH-Wert von 7,9 und eine Viskosität bei 20°C von 6,7 cSt als 20-gew.-%ige Lösung.

## Herstellungsbeispiel 3

### a) Pffropfpolymerisation

Die Pffropfpolymerisation von 75,0 g Polyethylenglykol (mittleres MW 1020) mit 47,4 g (0,48 mol) Maleinsäureanhydrid und  $3 \times 1,5$  g Dicumylperoxid (DCP) wird bei 140°C entsprechend der im Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Vorschrift durchgeführt.

### b) Derivatisierung

Zu der hochviskosen Reaktionsmischung werden dann 90,0 g (0,12 mol) Ethylenglykolmonomethylether (mittleres MW 750) gegeben und 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Im Anschluß daran läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert mit ca. 215,0 g Natronlauge (10%ig), wobei durch Kühlen die Temperatur unterhalb von 30°C gehalten wird. Die erhaltene klare, rote Lösung zeigt bei einem Feststoffgehalt von 49,6 Gew.-% einen pH-Wert von 7,4 und eine Viskosität bei 20°C von 6,4 cSt als 20-gew.-%ige Lösung.

## Herstellungsbeispiel 4

### a) Pffropfpolymerisation

In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden 55,0 g Polypropylen-glykol (mittleres MW 2020) und 34,6 g (0,35 mol) Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, wird 1,1 g TBPEH als Radikalstarter zugegeben und die Lösung auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird nochmals 1,1 g TBPEH zugesetzt. Dieser Vorgang wird insgesamt noch viermal wiederholt. Nach beendeter Zugabe des Radikalstarters wird eine weitere Stunde bei 110°C nachgerührt. Die hochviskose Reaktionsmischung wird dann in 88 ml DMF gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt (Lösung 1).

### b) Derivatisierung

In einem separaten Becherglas werden 35,8 g Natronlauge (20%ig) und 30,5 g (0,17 mol) Sulfanilsäure so lange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht (Lösung 2).

Die Derivatisierung erfolgt durch Zutropfen der Lösung 1 zu der Lösung 2. Dabei werden Lösung 1 und 132,0 g Natronlauge (10%ig) innerhalb von 30 Minuten simultan so zugegeben, daß der pH-Wert der Reaktionsmischung von anfänglich ca. 5,5 auf 7,0 bis 8,0 nach beendeter Zugabe ansteigt, wobei die Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C gehalten wird. Nachdem noch 30 Minuten nachgerührt wurde, wird der Reaktionsansatz im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das erhaltene gelbe Pulver zeigt als 20-gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 7,5 und eine Viskosität bei 20°C von 6,2 cSt.

## Herstellungsbeispiel 5

### a) Pffropfpolymerisation

In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden 50,0 g Polypropylen-glykol (mittleres MW 2020) und 4,5 g (0,45 mol) Bernsteinsäureanhydrid vorgelegt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 120°C erwärmt und man gibt 31,6 g (0,32 mol) Maleinsäureanhydrid hinzu. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, wird 1,0 g TBPEH als Radikalstarter zugegeben und die Lösung auf 140°C erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird nochmals 1,0 g TBPEH zudosiert. Dieser Vorgang wird insgesamt noch zweimal wiederholt. Nach beendeter Zugabe des Radikalstarters wird eine weitere Stunde bei 140°C nachgerührt.

## b) Derivatisierung

Zu der hochviskosen Reaktionsmischung werden dann 60,0 g Ethylenglykolmonomethylether (mittleres MW 750) gegeben und 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Im Anschluß daran läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert mit ca. 125 g Natronlauge (10%ig), wobei durch Kühlen die Temperatur unterhalb von 30°C gehalten wird. Die erhaltene klare, dunkelrote Lösung zeigt bei einem Feststoffgehalt von 54,3 Gew.-% einen pH-Wert von 7,4 und eine Viskosität bei 20°C von 4,7 cSt als 20-gew.-%ige Lösung.

## Herstellungsbeispiel 6

## a) Pfropfpolymerisation

In einem Dreihalskolben versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden 55,0 g Polypropylen-glykol (mittleres MW 620) und 34,6 g (0,35 mol) Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, werden 1,1 g TBPEH als Radikalstarter zugegeben und die Lösung auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit werden nochmals 1,1 g TBPEH zuge-setzt. Dieser Vorgang wird insgesamt noch viermal wiederholt. Nach beendeter Zugabe des Radikalstarters wird eine weitere Stunde bei 110°C nachgerührt. Die hochviskose Reaktionsmischung wird dann in 88 ml DMF gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt (Lösung 1).

## b) Derivatisierung

In einem separaten Becherglas werden 35,8 g Natronlauge (20%ig) und 22,1 g (0,17 mol) Taurin so lange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht (Lösung 2.)

Die Derivatisierung erfolgt durch Zutropfen der Lösung 1 zu der Lösung 2. Dabei werden Lösung 1 und 132,0 g Natron-lauge (10%) innerhalb von 30 Minuten simultan so zugegeben, daß der pH-Wert der Reaktionsmischung von anfänglich ca. 5,5 auf 7,0 bis 8,0 nach beendeter Zugabe ansteigt, wobei die Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C gehalten wird. Nachdem noch 30 Minuten nachgerührt wurde, wird der Reaktionsansatz im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das erhaltene gelbe Pulver zeigt in 20-gew.-%iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von 7,5 und eine Viskosität bei 20°C von 3,53 cSt.

## Anwendungsbeispiel

Die Beispiele zeigen die Verflüssigungswirkung eines handelsüblichen Polyacrylat-Verflüssigers sowie der erfin-dungsgemäß vorgeschlagenen Pfropfpolymeren.

Die Fließfähigkeit wurde an einem Feuerfestbeton folgender Zusammensetzung bestimmt:

Tabular Tonerde	¼ bis 8 mesh	35 Gew.-%
	8 bis 14 mesh	10 Gew.-%
	14 bis 28 mesh	10 Gew.-%
	28 bis 48 mesh	5 Gew.-%
	48 bis 200 mesh	5 Gew.-%
	bis 20 µm	20 Gew.-%
Reaktive Tonerde		10 Gew.-%
Tonerdeschmelzzement (70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		5 Gew.-%
Verflüssiger		0,2 Gew.-% <sup>1)</sup>
Anmachwasser		5,0 Gew.-% <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Dosierung für Verflüssiger und Anmachwasser erfolgt jeweils in Gew.-% bezogen auf die gesamte Feuerfestmischung.

Die Herstellung und Ausprüfung des freifließenden Feuerfestbetons erfolgte entsprechend ENV-Standard 1402-4. Hierbei wird die Mischung in einen Konus mit 10 cm (unten) sowie 7 cm (oben) Durchmesser und 8 cm Höhe eingefüllt und der Konus nach oben abgezogen. Der Durchmesser des auseinandergeflossenen Kuchens in cm gibt die Fließfähig-

keit des Feuerfestbétons an.

Die bei den Messungen mit den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polymerverbindungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet. Zum Vergleich ist auch die Fließfähigkeit des Betons ohne Zusatz von Verflüssigern sowie mit einem handelsüblichen Verflüssiger auf Polyacrylathasis aufgeführt.

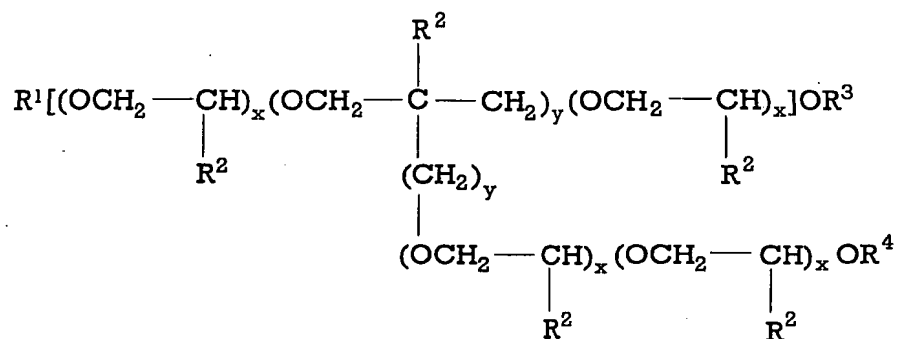
Tabelle 1

Auswertung einer Feuerfestmischung

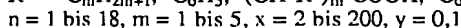
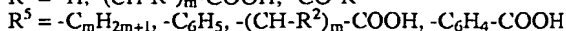
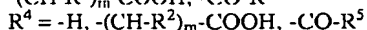
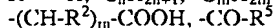
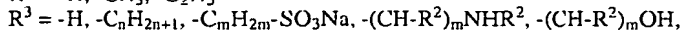
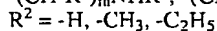
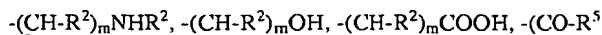
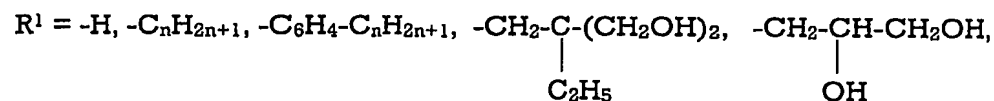
	Verflüssiger	Fließmaße in [cm] nach		
		10 min.	30 min.	60 min.
Vergleich V1	-	n.m.	n.m.	n.m.
Vergleich V2	Polyacrylat	12,2	10,0	n.m.
Erfindung	Beispiel 1	30,4	23,9	16,2
	Beispiel 2	25,3	21,7	14,2
	Beispiel 3	27,2	22,5	15,3
	Beispiel 4	23,1	18,4	12,6
	Beispiel 5	29,4	23,1	17,1
	Beispiel 6	23,5	17,3	12,8

## Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymeren, die durch radikalische Pfropfung eines Polyalkylenoxids der allgemeinen Formel I



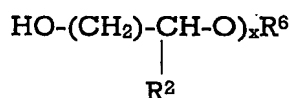
mit



mit einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid und anschließend durch Derivatisierung mit einem primären oder sekundären Amin und/oder Alkohol hergestellt worden sind, als Fließmittel für aluminatzementhaltige Bindemittelsuspensionen.



2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenoxid aus Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol bzw. deren Mischpolymerisation besteht.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenoxid aus Polyethylentriol und/oder Polypropylentriol bzw. deren Mischpolymerisaten besteht.
- 5 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure aus der Gruppe Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Acrylsäure ausgewählt wurde.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid eingesetzt wurde.
- 10 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Polyalkylenoxid zu ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid im Bereich von 98 : 2 bis 20 : 80 liegt.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfpfropfung bei einer Temperatur von 50 bis 180°C durchgeführt wurde.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid nach der Pfpfropfung durch Umsetzung mit Basen teilweise in die Salzform übergeführt wurde.
- 15 9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für die Derivatisierung ein primäres oder sekundäres Amin mit einem aliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest eingesetzt wurde.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der aliphatische Rest einen gesättigten oder ungesättigten sowie ggf. verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt.
11. Verwendung nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste des primären oder sekundärenamins noch funktionelle Gruppen wie z. B. -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -COOH, -COONa aufweisen.
- 25 12. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für die Derivatisierung ein primärer oder sekundärer Alkohol mit aliphatischen, araliphatischen, cyclischen oder aromatischen Resten verwendet wurde.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der aliphatische Rest einen gesättigten oder ungesättigten ggf. verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt.
14. Verwendung nach den Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß für die Derivatisierung ein Polyalkylenglykolmonoalkylether



- mit R<sup>6</sup> = -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1 bis 10, x = 1 bis 100 eingesetzt wurde.
15. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu primärem oder sekundärem Amin bzw. Alkohol im Bereich von 99 : 1 bis 50 : 50 liegt.
- 40 16. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Derivatisierung ggf. in Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 200°C durchgeführt wurde.
17. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder nach der Derivatisierung (Stufe b) eine radikalische oder nucleophile Addition an die ethylenisch ungesättigten Gruppen der Carbonsäurederivate vorgenommen wurde.
- 45 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die nucleophile Addition durch Umsetzung mit Natriumsulfiten durchgeführt wurde.
19. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalische Addition durch Umsetzung mit Vinyl- oder Acrylderivaten vorgenommen wurde.
- 50 20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vinylderivat ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, Vinylsulfonsäure oder Styrol verwendet wurde.
21. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Acrylderivat ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Acrylsäureamid oder Acrylsäureester eingesetzt wurde.
22. Verwendung nach den Ansprüchen 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfite, Vinyl- oder Acrylderivate in einer Menge von 0,1 bis 50 Mol-% bezogen auf die Menge der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydride verwendet wurden.
- 55 23. Verwendung nach den Ansprüchen 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalische oder nucleophile Addition in wäßrigem Medium bei einer Temperatur von 20 bis 120°C durchgeführt wurde.
24. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfpfropfpolymeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelsuspension eingesetzt werden.
- 60 25. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelsuspension noch aus 1 bis 100 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelsuspension eines keramischen Bindemittels in Form von Aluminiumoxidverbindungen wie z. B. Andalusit, Bauxit, Korund, Ton und Spinelle besteht.
- 65 26. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminatzementhaltige Bindemittelsuspension noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pfpfropfpolymeren, qualitätsverbessernde Zusätze bspw. in Form von hochdisperser Kieselsäure, Kalkmehl, Kalkstein, Soda sowie Pottasche enthält.
27. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß den aluminatzementhaltigen Binde-

## DE 198 08 314 A 1

mittelsuspensionen noch weitere übliche Fließmittel oder Zusatzmittel für Feuerfestmassen in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Bindemittelsuspensionen zugesetzt werden.

28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzmittel Luftporenbildner, Beschleuniger, Verzögerer, Entschäumer, Schaummittel und Stabilisatoren darstellen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -